# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-277033 (P2003-277033A)

(43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

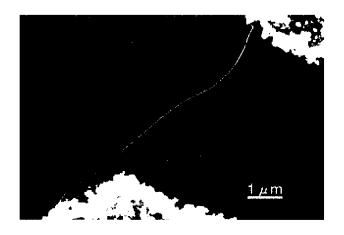
(51) Int.Cl. <sup>7</sup> C 0 1 B 31/02 B 0 1 J 23/89 B 8 2 B 3/00 C 2 3 C 16/26		F I C 0 1 B 31/02 B 0 1 J 23/89 B 8 2 B 3/00 C 2 3 C 16/26	テーマコード(参考) 101F 4G069 M 4G146 4K030
		審查請求有請求	対項の数9 OL (全 5 頁)
(21)出願番号	特願2002-84173(P2002-84173) 平成14年3月25日(2002.3.25)	(71)出願人 391012224 名古屋大学	<sup>5</sup> 長 7屋市千種区不老町(番地なし)
(22) 山原口	平成14年 3 月25日 (2002. 3. 23)	(72)発明者 大野 雄浪	5 「屋市千種区吹上2-4-24 ベ
		(72)発明者 水谷 孝 愛知県名古	· ·屋市千種区猫洞通 3 – 7 – 60
		(74)代理人 100058479 弁理士 姧	江 武彦 (外5名)
			最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの成長方法

# (57)【要約】

【課題】 高品質なカーボンナノチューブを所望の位置 に成長する。

【解決手段】 2種以上の異なる触媒金属層が積層され た多層触媒金属パターンを、CVD法に供する前に加熱 処理する。



1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、2種以上の異なる触媒金属層が積層された多層触媒金属パターンを形成する工程、及び該多層触媒金属パターンを加熱処理する工程、及び加熱処理された該多層触媒金属パターン上に、CVD法によりカーボンナノチューブを成長させる工程を具備することを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項2】 前記多層触媒金属パターンは、白金を含有する触媒金属層を含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項3】 前記多層触媒金属パターンは、白金を含有する触媒金属層とコバルトを含有する触媒金属層とを含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項4】 前記多層触媒金属パターンは、少なくとも2つの独立した多層触媒金属層を含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項5】 前記多層触媒層は、アレイ状に形成されることを特徴とする請求項4に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項6】 前記加熱処理工程は、500ないし1000で行われる請求項1に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項7】 前記カーボンナノチューブを形成する工程は、熱CVD法またはプラズマCVD法を用いて行われることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

#### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子デバイスに応 30 用が期待されるカーボンナノチューブの成長方法に関す る。

#### [0002]

【従来の技術】カーボンナノチューブは、炭素6員環が連なったグラファイトの一層を丸めた直径約数 n m の円筒状の物質である。所望の構造のカーボンナノチューブを作り、これをつなげることができれば、ナノメートルサイズのデバイスが実現可能となるため、近年注目される素材の一つである。

【0003】このようなカーボンナノチューブの成長方 40 法としては、例えばアーク放電法及びCVD法があげられる。

【0004】アーク放電法では、やや減圧下で、例えばアルゴン、水素等の雰囲気中、炭素棒の間に20V50 A程度のアーク放電を行うと、炉の内側に煤として付着する物質の中にカーボンナノチューブが見られる。

【0005】また、CVD法では、炭素源となる炭素化 合物を500ないし1000℃で触媒金属微粒子と接触 させることにより、カーボンナノチューブが得られる。

【0006】しかしながら、これらの方法では、炉及び 50

触媒に付着したカーボンナノチューブを含む粉塵を集めて精製する必要があり、また、これにより得られるものはカーボンナノチューブの東である。このため、カーボンナノチューブをトランジスタ等の電子素子に応用する場合に、基板上の所望の位置に単一のカーボンナノチューブを配置することは極めて困難であった。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に 鑑みてなされたもので、高品質なカーボンナノチューブ 10 を所望の位置に成長する方法を提供することを目的とす る。

#### [0008]

【課題を解決するための手段】本発明のカーボンナノチューブの成長方法は、基板上に、2種以上の異なる触媒金属層が積層された多層触媒金属パターンを形成する工程、及び該多層触媒金属パターンを加熱処理する工程、及び加熱処理された該多層触媒金属パターン上に、CVD法により、カーボンナノチューブを成長させる工程を具備することを特徴とする。

#### 20 [0009]

【発明の実施の形態】本発明のカーボンナノチューブの成長方法は、基板上に、触媒金属パターンを形成し、この基板を、炭素または炭素原料を使用してCVD(ChemicalVapor Deposition)法に供することにより、触媒金属パターン上にカーボンナノチューブを製造する方法において、触媒金属パターンは、2種以上の異なる触媒金属層が積層された多層触媒金属パターンからなり、この多層触媒金属パターンは、CVD法に供される前に加熱処理されることを特徴とする

【0010】本発明によれば、多層触媒金属パターンを 形成する基板上の位置を選択することにより、基板上の 所望の位置にカーボンナノチューブを形成することがで きる。また、本発明によれば、2種以上の異なる触媒金 属層を積層した多層金属触媒パターンを使用し、かつC VD法を行う前に加熱処理をすることにより、曲がりが 少なく、十分な長さを有するカーボンナノチューブを成 長させることができる。

【 0 0 1 1 】 基板としては、半導体基板、金属基板、ガラス基板、及びアルミナ基板等を使用することができる。

【0012】CVD法としては、例えば熱化学的気相成 長法(熱CVD法)またはプラズマ化学的気相成長法 (プラズマCVD法)を用いることができる。

【0013】多層触媒金属パターンの各層は、白金、コバルト、鉄、ニッケル、及びパラジウムのうち少なくとも1種の金属、またはこれらの2種以上を用いた合金等であることが好ましい。上述の金属は、カーボンナノチューブの成長に使用される触媒として好適である。

【〇〇14】より好ましくは、多層触媒金属パターン

は、白金及びコバルトのうち少なくとも1種を含む。さ らにまた好ましくは、多層触媒金属パターンは、白金を 含有する触媒金属層とコバルトを含有する触媒金属層と を含む。例えば多層触媒金属パターンとして、白金層と コバルト層とを積層することができる。この場合、白金 層上にコバルト層を形成することが望ましく、その厚さ の比は、例えば白金層1に対し、コバルト層0.001 ないし1であることが好ましい。

【0015】また、加熱処理の温度は、好ましくは、5 00℃ないし1000℃であり、この範囲であると触媒 10 板を、真空加熱装置内に載置し、常圧下、窒素雰囲気、 活性がより高まる。500℃未満であると、カーボンナ ノチューブの成長が少なくなる傾向があり、また、10 ○○℃を超えると、多層触媒金属パターンの変形等が発 生する傾向がある。より好ましくは、700ないし90 0℃である。

【0016】また、CVD法として熱CVD法を用いる 場合、上記加熱処理の温度はカーボンナノチューブの成 長温度よりも100ないし300℃高いことが好まし

【0017】この加熱処理は、例えば常圧下、及び窒素 20 または希ガス雰囲気下で、あるいは真空下で行われるこ とが好ましい。

【0018】多層触媒金属パターンは、少なくとも2つ の独立した多層触媒層を有することが好ましい。例えば 複数の多層触媒層をアレイ状に形成することができる。 1つの多層触媒層の大きさは、その最大長さが10 nm 以上であることが好ましい。例えばトランジスタ等の電 子デバイスに使用する場合には、例えば10nmないし 数十μmであることが好ましい。

【0019】個々の多層触媒層の形状としては、ドッ ト、円形、及び四角等があげられる。

【0020】多層触媒金属パターンの形成方法として は、例えばフォトリソグラフィー法あるいは電子リソグ ラフィー法によるレジストパターン形成後、真空蒸着法 により触媒金属を蒸着し、レジストパターン溶解してリ フトオフを行う方法などがあげられる。

【0021】本発明によれば、曲がりが少なく、十分な 長さを有するカーボンナノチューブを基板上の所望の位 置に形成することができるので、トランジスタのチャネ ル及びゲート電極、論理回路及び集積回路の配線とし て、使用可能である。

[0022]

【実施例】以下、実施例を示し、本明を具体的に説明す る。

【0023】実施例

4

例えば2cm×2cmの大きさの半導体基板上に、フォ トリソグラフィーにより、5µm径のドット状の多層触 媒層を5μm間隔でアレイ状に配列した多層触媒金属パ ターンを形成した。

【0024】得られた多層触媒金属パターンの電子顕微 鏡写真を図1に示す。

【0025】多層金属層は、白金30nmとコバルト1 O n m の 2 層構造とした。

【0026】多層触媒金属パターンを形成した半導体基 800℃で5分間加熱処理を行った。

【0027】その後この半導体基板を熱CVD装置管状 炉内に載置し、管状炉を600℃に加熱して、常圧下 で、原料ガスとして流量20m1/分のアセチレンガス と流量150m1/分のアルゴンガスの混合ガスを使用 し、30分間蒸着を行い、カーボンナノチューブ成長さ せた。

【0028】得られたカーボンナノチューブの電子顕微 鏡写真を図2に示す。

【0029】図示するように、直径約20mmの曲がり の少ないカーボンナノチューブが、一方の多層触媒層 と、他方の触媒層との間を橋渡しするように、基板表面 に沿って成長していた。

【0030】比較例

なお、比較として、多層触媒金属パターンの代わりに、 白金の単層金属パターンを形成した場合、コバルトの単 層金属パターンを形成した場合、及び加熱処理を行わな い場合について、各々実施例と同様にしてカーボンナノ チューブを成長させた。

30 【0031】しかしながら、白金の単層金属パターンを 形成した場合、カーボンナノチューブは成長せず、コバ ルトの単層金属パターンを形成した場合、カーボンナノ チューブは成長したが、得られたカーボンナノチューブ は曲がりが多く、例えば2μm程の短いものであり、及 び加熱処理を行わない場合、カーボンナノチューブが成 長しなかった。

[0032]

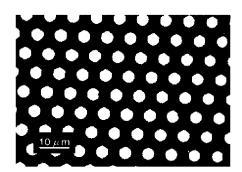
【発明の効果】本発明のカーボンナノチューブの成長方 法によれば、曲がりが少なく、十分な長さを有する高品 40 質なカーボンナノチューブを、所望の位置に成長するこ とができる。

【図面の簡単な説明】

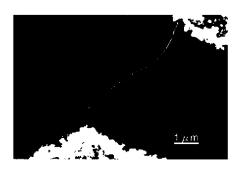
【図1】多層触媒パターンの電子顕微鏡写真

【図2】カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真

【図1】



【図2】



#### 【手続補正書】

【提出日】平成15年3月17日(2003.3.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、2種以上の異なる触媒金属層が積層された多層触媒金属パターンを形成する工程、及び該多層触媒金属パターンを加熱処理する工程、及び加熱処理された該多層触媒金属パターン上に、CVD法によりカーボンナノチューブを成長させる工程を具備するカーボンナノチューブの成長方法であって、前記多層触媒金属パターンは、コバルトを含有する触媒金属層と、白金、鉄、及びニッケルからなる群から選択される少なくとも1種を含有する触媒金属層との積層を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項2】 前記多層触媒金属パターンは、コバルトを含有する触媒金属層と、白金、鉄、及びニッケルからなる群から選択される少なくとも1種を含有する触媒金属層との積層からなることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項3】 前記多層触媒金属パターンは、白金を含有する触媒金属層とコバルトを含有する触媒金属層との 積層を含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項4】 前記多層触媒金属パターンは、<u>白金を含有する触媒金属層とコバルトを含有する触媒金属層との</u> <u>積層から</u>なることを特徴とする請求項<u>2</u>に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項5】 <u>前記積層は、基板側から、白金を含有する触媒金属層、及びコバルトを含有する触媒金属層の順</u>

<u>に設けられることを特徴とする請求項3または4</u>に記載 のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項6】 前記多層触媒金属パターンは、少なくと も2つの独立した多層触媒金属層を含むことを特徴とす る請求項1ないし5のいずれか1項に記載のカーボンナ ノチューブの成長方法。

【請求項7】 <u>前記多層触媒層は、アレイ状に形成さ</u>れることを特徴とする請求項<u>6</u>に記載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項8】 <u>前記加熱処理工程は、500ないし1000℃で行われる請求項1ないし5のいずれか1項に記</u>載のカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項9】 <u>前記カーボンナノチューブを形成する工程は、熱CVD法またはプラズマCVD法を用いて行われることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブの成長方法。</u>

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明カーボンナノチューブの成長方法は、基板上に、2種以上の異なる触媒金属層が積層された多層触媒金属パターンを形成する工程、及び該多層触媒金属パターンを加熱処理する工程、及び加熱処理された該多層触媒金属パターン上に、CVD法によりカーボンナノチューブを成長させる工程を具備するカーボンナノチューブの成長方法であって、前記多層触媒金属パターンは、コバルトを含有する触媒金属層と、白金、鉄、ニッケルからなる群から選択される少なくとも1種を含有する触媒金属層とが積層されたことを特徴とする。

# フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BB02A BB02B

BC67A BC67B BC75A BC75B CB81 EA11 EC28 EC29 EE06

FA01 FB29 FC07

 $4\mathsf{G}146\ \mathsf{A}\mathsf{A}11\ \mathsf{A}\mathsf{B}08\ \mathsf{B}\mathsf{A}12\ \mathsf{B}\mathsf{C}09\ \mathsf{B}\mathsf{C}23$ 

BC33A BC33B BC43 BC48

4K030 AA09 AA16 BA27 BB01 BB14

CA04 DA02 FA01 FA10

**DERWENT-ACC-NO:** 2004-056179

**DERWENT-WEEK:** 200406

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

**TITLE:** Growth of carbon nanotube for electronic device, involves

forming multilayer catalyst metal pattern comprising laminated catalyst metal layers containing specific

compounds, on substrate

**INVENTOR:** MIZUTANI T; ONO T

PATENT-ASSIGNEE: UNIV NAGOYA[UYNAN]

**PRIORITY-DATA:** 2002JP-084173 (March 25, 2002)

**PATENT-FAMILY:** 

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

JP 2003277033 A October 2, 2003 JA JP 3443646 B1 September 8, 2003 JA

# **APPLICATION-DATA:**

 PUB-NO
 APPL-DESCRIPTOR
 APPL-NO
 APPL-DATE

 JP2003277033A
 N/A
 2002JP-084173
 March 25, 2002

# **INT-CL-CURRENT:**

**TYPE** 

CIPP	B82B3/00 20060101
CIPS	B01J23/89 20060101
CIPS	C01B31/02 20060101

**IPC DATE** 

CIPS C23C16/26 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2003277033 A

# **BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - A multilayer catalyst metal pattern is formed by laminating catalyst metal layer containing cobalt, and catalyst metal layer containing platinum, iron and/or nickel. The metal pattern is formed on substrate and heated. A chemical vapor deposition of the multilayer catalyst metal pattern formed on substrate, is then carried out to enable growth of carbon nanotube.

USE - For electronic devices such as transistor, gate electrode, logic circuit and integrated circuit.

ADVANTAGE - The carbon nanotube having high quality and favorable length, is grown to desired position.

TITLE-TERMS: GROWTH CARBON ELECTRONIC DEVICE FORMING

MULTILAYER CATALYST METAL PATTERN COMPRISE LAMINATE LAYER CONTAIN SPECIFIC COMPOUND

SUBSTRATE

**DERWENT-CLASS:** E36 J04 L02 L03 M13 Q68 U11

**CPI-CODES:** E05-U02; J04-E01; L02-H04B; L03-D01; M13-E01; M13-

E05;

**EPI-CODES:** U11-A;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 \*01\* Fragmentation Code C106

C810 M411 M424 M720 M740 N441 N513 N514 N515 Q451 Q453 Q454 Q463 Q465 Q469 Specific Compounds

R01669 R05085 Registry Numbers 2211

Chemical Indexing M3 \*02\* Fragmentation Code G000 G830 M280 M320 M415 M417 M424 M510 M520 M530 M541 M720 M740 N441 N513 N514 N515 Q451 Q453 Q454 Q463 Q465 Q469 Ring Index Numbers 90002 Specific Compounds RA03UZ Registry Numbers 184601

Chemical Indexing M3 \*03\* Fragmentation Code G000 G051 M280 M320 M415 M424 M510 M520 M530 M541 M610 M720 M740 N441 N513 N514 N515 Q451 Q453 Q454 Q463 Q465 Q469 Markush Compounds 011710601 UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 1669U ; 1669P

**SECONDARY-ACC-NO:** 

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2004-023216 **Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 2004-045394